RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 maggio 1921.

V. VOLTERRA, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI

Chimica. — *Osservazioni varie.* Nota del Socio A. ANGELI.

Nel corso delle mie ricerche ho avuto spesso occasione di osservare alcune reazioni e di notare certi fatti che forse non sono privi di interesse; e siccome per il momento non mi è possibile proseguire il loro studio così ho ritenuto opportuno accennare a qualcuno di essi in questa breve comunicazione.

Azione della piridina sopra gli eteri nitrici.

Due anni or sono ho descritta una trasformazione interessante che le nitrocellulose, già a freddo, subiscono per azione della piridina [1]; a caldo la reazione si compie in modo rapidissimo tanto che operando a bagno maria già dopo due ovvero tre minuti si avverte un forte sviluppo di ossidi dell'azoto,; lo stesso si verifica se invece di nitrocellulose si impiega nitroglicerina.

La reazione avviene invece in modo lentissimo con nitrato di etile e piridina, tanto che il loro miscuglio si può bollire per qualche tempo direttamente alla fiamma senza avvertire sviluppo di vapori nitrosi.

Come venne già esposto altrove [2] la reazione non ha l'aspetto di seguire l'eguaglianza:

$$R . CH_2 . O . NO_2 . + H_2O = R . CH_2 . OH + HNO_3$$

(1) Angeli, questi Rendiconti, *28* (1919), pag. 20.

(2) Angeli e Errani, Rivista di Artiglieria e Genio, IV (1919), pag. 5.

che corrisponderebbe alla saponificazione normale ed invece è molto più probabile che si tratti, almeno in gran parte, di una scissione della forma:

$$R . CH_2 . O . NO_2 = R . COH + HNO_2 .$$

Il fatto però che con le nitrocellulose e la nitroglicerina la reazione avviene in modo molto più rapido che col nitrato di etile, dimostra che i gruppi negativi uniti agli atomi di carbonio contigui accelerano in modo notevole il processo, tanto che gli atomi di idrogeno potrebbero forse provenire anche da quelli che sono legati ad altri atomi di carbonio; naturalmente in ogni caso si arriverebbe ai medesimi prodotti:

$$\begin{array}{l} -CH . O . NO_2 \\ \quad | \\ CH_2 . O . NO_2 \end{array} \xrightarrow{-HNO_2} \begin{array}{l} =C . O . NO_2 \\ \quad | \\ CH_2 . O - \end{array} \xrightarrow{-HNO_2} \begin{array}{l} -CO \\ \quad | \\ COH \end{array}$$

i quali a loro volta potranno subire ulteriori processi di idrolisi, di ossidazione e forse anche di condensazione.

Coagulazione di soluzioni di nitrocellulosa.

Si tratta di una osservazione che ho avuto occasione di fare a proposito di alcune esperienze eseguite con lo scopo di studiare i prodotti di ossidazione delle nitrocellulose.

Siccome si tratta di sostanze insolubili in acqua, così ho impiegato la soluzione in acetone del prodotto che ho trattato con soluzione pure acetonica di permanganato di potassio; è noto che quest'ultima è stata impiegata in altri casi e con buoni risultati, fra altri da R. Willstätter.

Quando in tal modo si ossida la nitrocellulosa si nota che il reattivo viene facilmente ridotto e si ottiene dapprima un liquido intensamente colorato in bruno; dopo poco tempo però il liquido perde la sua mobilità e finisce col rapprendersi completamente, come fanno le soluzioni di gelatina quando si raffreddano.

Aggiungendo altro acetone la massa non si scioglie; sminuzzando il coagulo con una bacchetta di vetro, i frammenti si mantengono separati dall'acetone aggiunto che rimane perfettamente incoloro; a bassa temperatura i coaguli si conservano per molte ore; il loro scomparire molto probabilmente è dovuto all'azione successiva dell'alcali, che si è formato, sopra la nitrocellulosa.

È moltro probabile che tale comportamento sia dovuto al fatto che l'idrato manganico colloidale formatosi in una prima fase determini la coagulazione dell'altro colloide presente, la nitrocellulosa. Avverrebbe ad un di presso quel che si verifica nelle soluzioni di gelatina cromata sotto l'influenza della luce; in questo caso è l'idrato di cromo formatosi in seguito al processo di riduzione che rende insolubile il resto della gelatina.

Sopra la produzione di alcune scintille.

In pirotecnica sotto il nome di « pioggia d'oro » si indica un fuoco d'artificio costituito da piccoli dadi o cilindri formati da un impasto di salnitro, zolfo e nerofumo che per lo più vengono lanciati per mezzo di razzi; i frammenti, una volta infiammati, nella caduta attraverso l'aria lasciano una lunga coda luminosa costituita da una miriade di piccole scintille. Tali scintille presentano una grande rassomiglianza con quelle che vengono fornite da quei minuscoli fuochi d'artificio conosciuti sotto il nome di « spiche giapponesi », perchè una volta venivano dal Giappone. Esse sono costituite da pochi centigrammi di un polverino che si involge all'estremità di una striscia di carta velina, il resto della quale viene attorcigliato in un filamento sottile; la loro forma ricorda così quella di una spica di grano e da ciò il loro nome. Tale polverino è stato analizzato la prima volta da Hofmann il quale l'ha trovato costituito da una polvere pirica incompleta, perchè molto più ricca di zolfo.

Quando si accendono, prima brucia lentamente il polverino e rimane indietro una goccia incandescente, che aderisce al filamento di carta e dalla quale si sprigionano un grande numero di bellissime scintille ramificate: soffiando leggermente contro la goccia, aumenta il numero delle scintille, evidentemente perchè si attiva il processo di ossidazione della massa fusa.

Secondo H. Schwarz (1) tale polverino si può preparare con salnitro gr. 6, zolfo gr. 10 e carbone gr. 10; molto meglio però corrisponde un miscuglio di salnitro gr. 15, zolfo gr. 8 e nerofumo gr. 3 (2). Naturalmente tale composizione è anche subordinata alla qualità della carta velina che si impiega, giacchè se varia lo spessore di questa, varia anche la quantità della cellulosa.

Un'altra miscela è stata proposta da Perron (3) e si compone di polvere pirica gr. 30, salnitro gr. 15, zolfo gr. 15, olio di lino gr. 10, canfora gr. 2 in gr. 8 di alcool e gr. 4 di gomma arabica sciolta in acqua; se ne fa un impasto che si riduce in cubetti di qualche millimetro di lato; quando sono secchi, si fissano all'estremità di un fuscello di legno e si accendono; bruciano del pari in modo tranquillo ed anche in questo caso rimane indietro una goccia incandescente da cui si sprigionano un grande numero di piccole scintille.

Io però ho osservato che l'effetto è di gran lunga superiore se a questa stessa massa, o meglio ancora alla sua polvere, si aggiunge una piccolissima quantità di nerofumo e poi si avvolge in una strisciolina di carta come per il caso delle spiche giapponesi; in questo modo invece di sprigionarsi un

(1) Dingler Journal, *263*, 94.
(2) Techn. Rundschau, 1908, pag. 379.
(3) Dingler Journal, *134*, 79.

grande numero di piccole scintille, si hanno grandi scintille, ramificate e fragorose; il loro diametro si può valutare a qualche centimetro e si portano anche ad un mezzo metro di distanza. La goccia incandescente è animata da un moto di rotazione ed è costituita senza dubbio da solfuri e tiosali che all'aria bruciano con forte sviluppo di anidride solforosa. Si ha l'impressione come se dalla superficie della goccia venissero proiettate minutissime particelle incandescenti che poi ad un certo punto esplodono; per analizzare il fenomeno sarebbe necessario ricorrere alla fotografia, cosa che non ho potuto fare per mancanza di mezzi.

Io ho impiegato nerofumo del commercio, nero di lampada che io stesso ho preparato ed anche nero di acetilene, che mi è stato regalato da una fabbrica germanica; l'effetto è stato sempre il medesimo, vale a dire in ogni caso si sono avute grandi scintille, mentre invece con la polvere di carbone e con la grafite (io ho adoperato un campione di grafite di Boemia, in polvere) sia da sole oppure mescolate a sostanze organiche ricche di carbonio si ha solamente un grande numero di piccole scintille. Ciò rende a mio avviso molto probabile che questo curioso fenomeno dipenda principalmente dall'ordine di grandezza delle particelle di carbonio (1).

Non è inverosimile che anche altre scintille, del resto molto rassomiglianti, abbiano una origine analoga, p. es. quelle che manda l'acciaio quando batte la pietra focaia, e quelle che si sprigionano dal ferro incandescente. A questo proposito giova rammentare che nei trattati si legge che il ferro brucia nell'ossigeno proiettando scintille; ma poi per l'esecuzione dell'esperienza si prescrive sempre di prendere una molla di acciaio. Forse ad un processo analogo sono dovute anche le scintille che mandano quei piccoli fuochi d'artificio composti da un filo d'acciaio rivestito in parte da una pasta formata da polvere di alluminio, limatura di ferro, nitrato di bario e destrina, oppure da nitrato di piombo, carbone e limatura d'acciaio impastati con soluzione alcoolica di gommalacca (2).

Resta a vedere se il carbonio prende parte anche nella produzione delle scintille che si sprigionano dall'acciaio al cerio.

Esperienza per dimostrare le proprietà esplosive di alcuni diazoderivati.

Sono ben noti i caratteri eminentemente esplosivi di alcuni sali di diazonio, quali p. es. il nitrato, clorato, perclorato, cromato ecc., ma si sa pure che questa proprietà si osserva per lo più sopra i prodotti allo stato secco; in alcuni casi soltanto, come il perclorato, i cristalli, al pari di quelli dell'azotidrato mercurico, possono talora esplodere quando si frantumano sotto

(1) Per l'esame microscopico di alcuni di questi neri veggasi: I. Perrot e R. Thiessen, Journal of Ind. and Engineering Chemistry, vol. 12 (1920), pag. 324.

(2) Lange O., Chem. Technische Vorschriften. Leipzig, 1916, pag. 552.

acqua ovvero quando urtano la parete del vaso che contiene il liquido in cui sono immersi (1).

In causa di queste proprietà, la preparazione di tali composti richiede le maggiori cautele; quando sono allo stato secco essi costituiscono senza dubbio le sostanze più pericolose che si conoscano e come tali hanno causato un grande numero di disgrazie; Victor Meyer raccomanda espressamente di non preparare il nitrato di fenildiazonio in quantità superiori a gr. 0,2 per volta. Questo fatto rende quindi sconsigliabile o per lo meno poco agevole il mostrare ad un uditorio tale proprietà di queste sostanze e perciò io sono ricorso ad un artifizio per mezzo del quale si può eseguire l'esperienza in modo assai semplice senza pericolo di sorta ed impiegando soluzioni acquose molto diluite dei sali dei diazocomposti, quali il cloridrato, solfato ecc.

A tale scopo si pesa in una bevuta un grammo di anilina, cui si aggiungono 10 cc. di acqua e 10 cc. di acido cloridrico concentrato ed in un'altra bevuta si sciolgono gr. 0,75 di nitrito sodico in 10 cc. di acqua. Si raffreddano i due liquidi con acqua corrente (non è necessario impiegare ghiaccio) e poi si aggiunge, poco per volta, la soluzione di nitrito alla soluzione cloridrica di anilina, che si mantiene agitata in una bacinella d'acqua. Lo sviluppo gassoso è appena apprezzabile.

Si pongono allora circa 5 cc. del liquido così ottenuto in un bicchiere a calice (e quindi a pareti robuste) al di sopra del quale si colloca, capovolto ma in modo che non tocchi il bicchiere, un largo imbuto di vetro, fermandone la coda per mezzo di un morsetto; questo imbuto ha lo scopo di evitare che spruzzi di liquido vengano proiettati all'intorno. Si aggiungono allora al liquido 3 oppure 4 grossi cristalli di permanganato di potassio, ciò che si può fare attraverso la coda dell'imbuto, e tosto incomincia un rapido succedersi di piccole ma violenti esplosioni che avvengono in seno al liquido stesso; ogni esplosione è accompagnata da forte sviluppo di gas. Operando in un bicchiere a pareti sottili, c'è pericolo che questi si rompa. Con soluzioni più diluite e meno acide le esplosioni sono meno frequenti ma più forti.

Si comprende subito che riesce molto difficile poter dire a quale composto sieno dovute tali esplosioni che avvengono in seno al liquido, fortemente agitato perchè si succedono rapidissime: con tutta probabilità si tratta di minime quantità di un prodotto che si forma nelle regioni di contatto fra liquido e cristalli di permanganato.

Siccome l'esperienza riesce anche impiegando il solfato di anilina invece del cloridrato, resta escluso che vi prendano parte prodotti clorurati; l'esperienza riesce invece negativa se in luogo del permanganato si adoperano

(1) A. Stettbacher, Zeit. für Schiess- und Sprengstoffwesen, *11* (1916), pag. 147.

cristalli di bicromato, persolfato ovvero clorato di potassio. Come è noto, quando sono diluite e fredde, le soluzioni di permanganato ossidano l'idrato di diazobenzolo in gran parte ad acido diazobenzolo $C_6H_5 . N : NOOH$, sostanza non esplosiva e che in ogni caso si decompone senza sviluppo di azoto; il forte sviluppo di gas invece che si osserva nella esperienza descritta rende quindi probabile che le esplosioni siano dovute alla formazione effimera di qualche sale di fenildiazonio, forse di permanganato, ovvero all'azione del permanganato stesso sopra qualche altro derivato del diazobenzolo; così p. es. è noto che anche gli ossidi dei diazocomposti, scoperti da E. Bamberger, sono dotati di carattere eminentemente esplosivo, tanto che finora non fu nemmeno possibile determinarne con esattezza la composizione.

È poco verosimile che lo sviluppo gassoso sia dovuto all'urto dell'esplosione sopra la soluzione del sale diazoico ambiente.

Paleontologia. — *Silicospongie fossili della Liguria occidentale.* Nota del Socio C. De Stefani [1].

VI.

Strati interni della zona cristallina occidentale.

Costa di S. Alberto.

Alla Costa di Sant'Alberto presso Sestri Ponente nel bel mezzo della zona degli Schisti cristallini ad occidente del Gazo, è un Micaschisto quarzoso con Quarzo in grossi grani ed in microscopici prismi bipiramidati con inclusioni liquide, Limonite pseudomonfa e in macchie diffuse, abbondante Sericite e Muscovite, abbondanti aciculi di Rutilo altamente rifrangente, otticamente positivo, con sfaldature secondo 110, Apatite e raro Zircone. Esso è molto spugnoso perchè probabilmente in origine era un Calceschisto siliceo dal quale è stato asportato il Carbonato calcico, comprese, come dirò, parti di Silicospongia calcificata. Nei tratti più a lungo esposti alle intemperie e più spugnosi, specialmente nelle parti più ferruginose si notano le sfioriture di Quarzo cristallino precisamente come nella roccia spongifera calcarifera di altri luoghi trattata con gli acidi. Con lente in costa agli strati, in ispecie in mezzo alla parte ferruginosa ma pure in quella micacea, e meglio in alcune sezioni a non forte ingrandimento, si vede l'intreccio hexactinico dictyonale di 3 ordini. Le Megasclere con evidentissime Lychnische formano regolari maglie quadrate nel cui centro è talora una grossa *Oxyhexactinia*. Le Microsclere fanno un complesso ed irregolare reticolato interno nel quale sono poi microscopiche *Hexactiniae* semplici isolate, anche una sola per ogni quadrato. Talora il Quarzo è concresciuto intorno alle

[1] Presentata nella seduta del 17 aprile 1921.

spicole, delle quali rimase solo il modello in negativa perchè reputo che essendo state calcificate, il carbonato calcico fu poi portato via dalle acque. Vi sono le solite *Ostia* di *Epirhize* puntiformi, ed altre più grandi, circolari, di *Aporhize* con breve intreccio radiale o talora con uno a 3 giri di intreccio periferico nei quali le *Hexactiniae* espanse ai punti d'incrocio formano maglie con forellini circolari. Si vedono pure isolate tali placche dermali forate. Vi sono pure *Hexactiniae dilophe, Tetractiniae, Diactiniae* e forse *Uncini.*

Stazione ferroviaria di Voltri.

Quivi nello schisto sono piccole lenti di Calcare alquanto magnesiaco interamente costituito da una *Hexasterosa dictyonina* originariamente silicea, trasformata in calcare: sciogliendo questo negli acidi esso abbandona alquanto Quarzo, Limonite, qualche particella carboniosa, spicole monaxoniche rarissime e qualche residuo del delicatissimo intreccio dictyonale siliceo. L'intreccio risalta pure sulla superficie quando questa sia stata a lungo esposta alle intemperie od artificialmente acidulata. Esso è prevalentemente cubico, e diretto in tutti i sensi con *Hexactiniae* di varî ordini e quelle minori formanti anche maglie triangolari. Le Megasclere hanno rari aculei e *Lychnische*, le quali talora si espandono lasciando piccole lacune rotondeggianti, specialmente forse nelle parti dermali. I canali inalanti ed esalanti tubiformi traversano l'intreccio con disposizione alternata. L'intreccio intorno ai Canali acquiferi è disposto a losanga come nel genere *Hexactinella* Carter della famiglia delle *Tretocalycidae*; perciò il reticolato mi dava l'idea di Nummuliti lentiformi intersecantesi fra loro. Alcune irregolari striscie serpeggianti, divaricate, riempite da Calcite, che traversano lo Spongiario, sono forse dovute a vermi od altri animali.

Oltre le Spicole monaxoniche, vi sono indizi di *Dichotriaene*, di *Tetraxoni* formati da *Caltroys* con zigosi poco complicate, lisci, con qualche spina o breve appendice embrionale che accennerebbe a *Tetra cladinidae* fossili questi nella Creta superiore e viventi.

Mele.

Tracce simili alle precedenti della Stazione di Voltri raccolsi presso l'entrata al Camposanto di Mele. Ivi in mezzo ai Calceschisti più o meno quarzosi e micacei è un Calcare molto siliceo d'aspetto simile ai così detti Calcari screziati eocenici dell'Appennino toscano. Ne ho raccolto 6 o 7 frammenti aventi tutti la stessa costituzione. È costituito da frammenti diversi or silicei or calcarei: qualche pezzo scuro più siliceo, ha struttura più compatta. Mineralogicamente, con Calcite, Quarzo e Opale sono Sericite e Clorite, rara Pirite o Pirrotina, macchie e cubetti limonitici, microliti di Apatite e pulviscolo carbonioso. Già dall'esterno, nelle parti silicee più sporgenti

e nelle sottili sezioni ad ingrandimento non forte, vedesi che la roccia è costituita da frantumi di spongiario, parte siliceo, di silice colloide o trasformato in Quarzo, parte convertito in carbonato calcico, cementati da Calcare nel quale non sono più tracce dei primitivi costituenti organici calcitici. L'intreccio hexactinico dictyonale di tre ordini è pure convertito in Pirite e quello microsclerico in Limonite a contorni sbavati: in tali casi è meglio conservato; talora passa direttamente dalla Calcite al pulviscolo limonitico o carbonioso. La Calcite riempie gl'interspazi delle macrosclere silicee; mentre le microsclere silicee più raramente si conservano al di fuori del Quarzo: a volte è il Quarzo che occupa il centro delle maglie; a volte la Limonite occupa quello delle maglie quarzose.

L'intreccio a tratti è molto regolare, quadrato; a tratti irregolarissimo quadrato, parallelogrammo, triangolare. Le Macrosclere sono talora fornite di brevissime spine e talora, sembra, di Lychnische, quindi di espandimenti che rendono le maglie stesse rotonde ed irregolari e danno luogo anche a placche dermali e gastrali forate. Vi sono le solite *Ostia* puntiformi di Epirhize entro piccole losanghe trasversali, d'intreccio ridotto così forse per schiacciamento, ed *Ostia* maggiori circolari di *Aporhize* con intreccio radiale. A volte intorno alle une ed alle altre l'intreccio è disposto a spirale, circostanza notata pure alla Biscazza e a Casa Buzzano.

Sottoponendo ad acido idroclorico qualche lastrina parallela agli strati rimane l'intreccio di limpidissimi prismetti bipiramidati di Quarzo, differentemente orientati, come sfioriture verticali nelle quali all'ingrosso risaltano i Canali acquiferi; in brevi punti è perfettamente conservato l'intreccio microsclerico. Il Quarzo ha inclusioni liquide e carboniose alcune delle quali con assetto *microhexactinico*: vi si distinguono pure nettamente in bianco *Hexactiniae* con maglie parallelogramme con *Ostia* puntiformi, e *diactiniae*.

La presente specie sarebbe dunque una *Lychniscosa* ed è possibile che fra le due specie viventi *Anlocystis Zitteli* Mars. e *A. Grayi* Mars., come altre *Lichniscosa* dei terreni esaminati, risponda meglio a quest'ultima la quale oltre alle *Hexactiniae* con regolari Lychnische presenta *Hexactiniae* semplici dappresso alla base. Anche nel genere Cretaceo *Tremabolites* Zittel della famiglia delle *Camerospongidae* Schrammen sono nella rete dictyonale *Hexactiniae* semplici ma solo nelle regioni dermale e gastrale: però l'appartenenza a questa famiglia è da escludere per la mancanza di numerosi *Cavedii*. Le spugne dell'Eocene sono assai poco note ed è prudente non fare ravvicinamenti. Forse la nostra specie appartiene alla famiglia *Ventriculitidae* Zittel che principiando nel Giura è tanto estesa nella Creta, o meglio alle *Sporadoscinidae* Schrammen, pur della Creta con *Ostia* di Epirhize trasversalmente ovali o ridotte a semplici fenditure e *Postica* rotonde di più ampie Aporhize.

Le medesime parvenze vidi nello Schisto spugnoso sopra Mele, simile

a quello descritto della Costa di S. Alberto, ma più scuro e meno ferruginoso: probabilmente esso pure era un Calceschisto dal quale fu asportata la parte calcitica. Nelle lenti quarzose si vedono benissimo le grosse maglie hexactiniche isolate.

Campo Ligure.

Una interessante roccia fossilifera che meriterebbe di essere descritta litologicamente a lungo è il Calceschisto a Glaucofane di Campo Ligure sulla destra della Stura d'Ovada. Fra i tanti schisti anfibolici a Glaucofane della regione è la sola roccia calcitica da me ritrovata. È bene stratificata, scura, costituita a sua volta da lamine calcitiche, quarzose, o prevalentemente micacee ed anfiboliche. Si trova in mezzo a svariati schisti anfibolici, andalusitici e serpentinosi, alla base della formazione serpentinoso-gabbrosa-diabasica e sono d'accordo con quelli che la ritengono un tufo metamorfico. Al microscopio presenta abbondante Calcite in lamine ed aggregati ben distinti da apparenti sfaldature di geminazione prodotte, come dicono, da fenomeni di compressione o *milonizzazione* attestati anche da rotture ed interruzioni delle lamine stesse. Si accompagnano più rari, grani di Quarzo, chiazze di Silice idrata e sferoidi di Calcedonio. Abbondante è la Muscovite o Sericite, talora con aggegati o lamine di Clorite. Tremolite in fibre ed in certi tratti Actinoto sono abbastanza diffusi. Il Glaucofane è raro, talora nella parte centrale dell'Actinoto. Pare vi siano tracce di Diopside o di Augite con scheletro di Magnetite in lunghi prismi macroscopici od in fasci aggregati di cristalletti, talora incurvati e rotti forse derivanti da Serpentino. Residui limonitici e pulviscoli carboniosi si intromettono per tutto, ma specialmente intorno alla Calcite, alla minutissima Sericite, all'Anfibolo perfino nei piani di sfaldatura.

Svariatissimi componenti secondari sono Magnetite, Pirite, Rutilo in taluni punti abbondante, Sfeno, Apatite, Epidoto, rare tracce di Plagioclasio e forse Andalusite.

A prima vista nulla apparisce di organico, principalmente sulla superficie degli strati, ma guardando questi, con la lente, in costa negli straterelli silicei esposti più a lungo alle intemperie che sottrassero la parte calcitica, notansi frammenti d'intreccio hexactinico dictyonale, visibile pur nelle sezioni sottili con ingrandimenti fino a 90 D. Il tessuto con maglie di 3 ordini è in parte rotto e frammentizio o forse alquanto largo o cavediale di sua natura, nel qual caso si tratterebbe di una specie diversa dalle altre. Le Macrosclere raramente ben conservate, formano maglie irregolari, ma spesso quadrate, talora schiacciate per compressione. A quanto pare hanno spine, ad esempio come gli *Sphenaulax* Cretacei, ma più sottili, ed hanno Lychnische, talora espanse alle zygosi per modo che il tessuto qualche volta è convertito in placche o piastrine sottilissime con fori rotondi sostituiti alle

maglie poligonali. Il reticolo interno più minuto, in parte rotto e corroso, spesso convertito in Limonite, che dalla Silice passa pure alla Calcite e perfino alla Pirite, a forti ingrandimenti presenta contorni sbavati. Al polariscopio il reticolo si vede meglio tanto nelle parti chiare per le diverse orientazioni cristallografiche, quanto in quelle scure le quali risultano maggiormente isolate da interspazi bianchi. Si vedono alcune *Hexactiniae* limonitiche isolate e qualche *Diactinia*. *Ostia* puntiformi o ridotte a fine fenditura, credo di *Epirhize*, ed altre grandi, pur talora schiacciate, di *Aporhize*: talora penetrano anche a traverso i sottilissimi veli sericitici i quali lasciano trasparire anche il tessuto. In alcune sezioni alternano i canali delle *Aporhize* cechi ad una delle estremità. Essi hanno all'intorno un reticolo radiale.

Intaccando la superficie con acido acetico per eliminare solo il Carbonato calcico, in qualche tratto rimane la Silice in bianco bene spiccata sul nero dello Schisto: sono sfioriture verticali, di Quarzo ialino, trasformazione della Silice colloide primitiva, in microscopici prismi piramidati a spigoli in apparenza lievemente arrotondati, attestanti, cred'io, il permanente passaggio di acque, con inclusioni liquide, carboniose e limonitiche, in origine piritose. In mezzo alle fioriture appaiono spazi irregolarmente rotondi, attribuibili a relativamente grandi canali verticali di *Aporhize* con un giro di intreccio radiale a numerosi raggi. Rimangono in alcuni punti evidenti residui del finissimo intreccio microsclerico a maglie parallelogramme e triangolari in serie pur talora radiale. Vi si notano *Diactiniae* e forse *Uncini*, sì che parrebbe si trattasse di *Uncinataria*.

Applicando soluzioni di Eosina queste imbevono di vivace color rosso alcune parti dei frammenti silicei colloidi, probabilmente di megasclere e compenetrano di leggerissimo colore roseo le parti limonitiche nel Quarzo e talora nella Calcite, in serie così regolare da segnalare maglie microscopiche le quali altrimenti non sarebbero visibili, di cui la Limonite occupa il centro. Così pure vedesi il reticolato disposto radialmente con maglie anche triangolari.

Fra i corpi estranei sono rari Rhabdi di *Rhizomorinae* e qualche foraminifera indeterminabile (*Orbulina* o *Globigerina*) alle quali fu dovuta la parte calcarea che in piccola parte trasformò lo Spongiario siliceo.

Non è la prima volta che negli schisti a Glaucofane sono indicati fossili. Brugnatelli indica Glaucofane negli schisti a Radiolarie del M. Cruzean illustrati dal Parona.

Franchi cita la Crocidolite nei Diaspri a Radiolarie pure studiati da Parona e Rovereto della Casa delle Isole, località vicina alla Crocetta e ad altri luoghi che accennerò poi.

Fisica terrestre. — *Il gradiente termico verticale nell'atmosfera.* Nota del Socio Luigi De Marchi (1).

In questi ultimi tempi furono avanzate obbiezioni alla dimostrazione, data comunemente nei trattati, dello stabilirsi di un gradiente termico verticale costante in una corrente d'aria asciutta, nell'ipotesi adiabatica. La discussione più completa in argomento credo sia quella fatta recentemente dal sig. S. Róna nella *Meteorologische Zeitschrift* dell'ottobre e novembre 1920.

La dimostrazione è basata sull'equazione d'adiabaticità $C_p\,dT = Av\,dp$ (A equivalente termico del chilogrammetro) e sull'equazione dell'equilibrio idrostatico $dp = -\gamma dz$ $\left(\gamma = \frac{1}{v}\right.$ peso specifico dell'aria all'altezza $\left.z\right)$, fra le quali si elimina la dp. Il Róna osserva che tale eliminazione non è legittima, perchè il $v\,dp$ non ha lo stesso significato nelle due equazioni: nella prima si riferirebbe alla massa in moto verticale; nella seconda alla condizione preesistente, di densità e pressione, nell'atmosfera circostante. Io non credo esatta tale formulazione di un argomento sostanzialmente giusto, perchè anche l'equazione dell'equilibrio (a cui converrà, come vedremo in altra Nota, sostituire quella del moto) si deve riferire alla situazione attuale di ogni istante *entro* la colonna ascendente. Io credo che più generalmente debba dirsi che, essendo la p in generale funzione non della sola z, ma anche dal tempo t, la dp nell'equazione termodinamica è espressa dal binomio

$$\frac{\partial p}{\partial t}\,dt + \frac{\partial p}{\partial z}\,dz,$$

di cui l'equazione d'equilibrio, o di moto, non darebbe che il secondo termine.

Che la p sia funzione anche di t lo prova anzitutto l'equazione di moto

$$(1)\qquad -\frac{\partial p}{\partial z} = \gamma - a\gamma f(w) + \frac{\gamma}{g}\frac{dw}{dt}$$

(w velocità verticale, $a\gamma f(w)$ forza di attrito che si ritiene una funzione rapidamente crescente di w e proporzionale alla densità) (2), perchè in generale il movimento non è permanente. Inoltre abbiamo le continue variazioni di pressione nell'atmosfera sovrastante ed ambiente che si riflettono anche nella colonna d'aria in moto e possono anche non modificare il gradiente $\frac{\partial p}{\partial z}$.

(1) Presentata nella seduta del 17 aprile 1921.

(2) In un moto puramente verticale la forza deviatrice della rotazione terrestre non ha componente verticale.

Come variazioni autoctone della pressione, indipendenti dalla stratificazione preesistente, e non dovute tuttavia a scambi di energia coll'esterno, possiamo considerare anche quelle derivanti dalla condensazione del vapor d'acqua o dalla evaporazione dell'acqua e fusione del ghiaccio, colle conseguenti variazioni della tensione del vapore.

Ma la debolezza fondamentale della dimostrazione sta nell'applicazione dei principî stessi che formano la base dell'equazione termodinamica: la reversibilità e l'adiabaticità del processo. Solo in una espansione reversibile il lavoro elementare è espresso da $p\,dv$, da cui si deduce la $v\,dp$ mediante l'equazione dei gas, che è pure applicabile solo nell'ipotesi di equilibrio fra la pressione esterna e la tensione interna della massa, e tutti i processi che derivano da condizioni d'equilibrio labile non sono reversibili. Ora una corrente verticale persistente non può formarsi che nel presupposto di un equilibrio labile o indifferente. Questo secondo caso si verifica solo quando preesista nell'atmosfera la stessa stratificazione adiabatica che è determinata dal moto verticale: solo in questo caso si verifica la condizione di reversibilità, e quindi il gradiente termico *normale*, quello cioè dedotto dalle equazioni di equilibrio adiabatico e idrostatico, può verificarsi nell'aria in moto solo nel caso che esso preesista nell'aria ferma. Questa conclusione fu già messa in evidenza da altri autori (1) e dallo stesso Róna. Senonchè essi ammettono implicitamente la condizione di reversibilità, supponendo che si stabilisca istantaneamente l'equilibrio di pressione tra la colonna ascendente e l'aria esterna allo stesso livello. Essi suppongono infatti che all'altezza h pressione, temperatura e volume specifico siano nell'aria in moto p, T, v e nell'aria ferma p, T', v', per cui $v : v' = T : T'$; e deducono allora dalle equazioni, pel caso di gradiente costante, il valore

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{A}{C_p}\,\frac{T}{T'}$$

e in generale (Róna m. c. equaz. 7)

$$\frac{dh}{f(h)} = -\frac{C_p}{A}\,\frac{dT}{T}$$

dove $f(h)$ esprime la legge di variazione verticale della temperatura preesistente nell'aria ferma; equazione che il Róna applica ai casi speciali, compreso quello di una stratificazione labile, al quale non è applicabile l'equazione termodinamica.

Tale supposto di un equilibramento istantaneo equivale a supporre $\frac{\partial p}{\partial t}$ infinita. In realtà un equilibramento completo non si verificherà mai, specialmente quando si tratta di un movimento verticale molto esteso, com'è

(1) Vedi in particolare Exner, *Dynamische Meteorologie*. Leipzig, 1917, pag. 47.

il caso nei grandi movimenti dell'atmosfera, perchè, prima che si verifichi, la massa unitaria considerata si è portata a un livello diverso. Che così sia lo prova la deformazione continua delle superficie isobariche entro e attorno una corrente ascendente o discendente, mentre nell'ipotesi dell'equilibramento istantaneo la situazione barica non dovrebbe cambiare.

Ma se tra la corrente verticale e l'aria ambiente si stabilisce e si mantiene un dislivello di pressione, si mantiene anche un continuo ricambio d'aria e quindi di moto e di energia dall'esterno all'interno o viceversa. I classici studî del compianto Margules (1) sull'energia delle tempeste dimostrarono che l'energia di moto prodotta da un dislivello orizzontale di pressione è grandissima rispetto all'energia di posizione corrispondente al dislivello stesso, e che la sua fonte principale deve cercarsi nell'energia potenziale della distribuzione verticale di massa in tutto lo spazio perturbato, energia potenziale di cui il gradiente orizzontale non è che una manifestazione, non la misura. Quando questo gradiente esiste, non possiamo isolare la corrente verticale da tutta la massa circostante che la determina e ne è perturbata; non possiamo cioè considerare il processo come adiabatico, poichè vi sarà o moto convergente o moto divergente con variazioni di pressione, densità e temperatura indipendenti dal moto verticale, con assorbimento o sviluppo di energia.

Scambi laterali di quantità di moto tra filetti contigui si verificano nel moto dei liquidi per la turbolenza, che rappresenta un enorme disperdimento di energia meccanica trasformata in calore: lo stesso dobbiamo ammettere anche per l'aria, specialmente negli strati vicini al suolo. Anche di questo disperdimento non è tenuto conto nelle equazioni di equilibrio, e nemmeno in quelle di moto, a meno che non si voglia compenetrarlo, come in modo non in tutto giustificato fa il Boussinesq, nel termine di attrito, attribuendogli un valore molto più elevato di quello dell'attrito fisico.

Non è possibile calcolare l'energia che viene scambiata tra la massa in moto e l'ambiente o viene trasformata in calore nella massa stessa per la turbolenza del moto, ma si comprende come, specialmente la prima, possa

(1) Vedine un largo e più facile riassunto nella citata opera di Exner, cap. VII. Mi sembra tuttavia non giustificata la conclusione (su cui l'A. insiste anche nel suo recente necrologio di Margules nella *Meteor. Zeit.*, nov. 1920) che sia falsa la comune concezione che il gradiente genera il vento, quando senza gradiente l'aria non si mette in moto, e le equazioni del moto rappresentano una necessaria correlazione quantitativa fra gradiente, velocità e accelerazione. Un gradiente orizzontale anche piccolo mantenuto per lungo tempo nella direzione di un movimento genera velocità grandissima: che se per mantenerlo a lungo è necessario il consumo di una grande somma di energia fornita da tutta la massa (come in un circuito elettrico chiuso per mantenere a lungo anche una piccola differenza di potenziale), questo è un problema ulteriore, la ricerca della causa della causa.

essere tutt'altro che trascurabile rispetto a quella rispondente al lavoro di dilatazione per sollevamento. Indicando con $E dt$ questa quantità di energia scambiata nel tempuscolo dt, e ammettendo come applicabili, almeno approssimativamente, la condizione di reversibilità e l'equazione dei gas (per le quali il lavoro esterno possa esprimersi con $p\,dv$, o con $AR\,dT - v\,dp$), le equazioni dell'equilibrio termodinamico e idrostatico darebbero

$$C_p\,dT = -A\,dz + E\,dt$$

donde

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{A}{C_p} + \frac{E}{C_p}\frac{1}{w}.$$

Questa formola ci dice che il gradiente termico verticale si accosta tanto più al valore normale quanto più rapido è il moto verticale; una corrente verticale molto rapida, un getto d'aria, si manterrebbe quasi isolata dall'ambiente. Fuori di questo caso il gradiente è di regola minore del normale, poichè con moto ascendente ($w > 0$) la pressione interna è minore dell'esterna e vi è afflusso d'energia ($E > 0$), con moto discendente tanto E quanto w cambiano di segno, e quindi $E : w$ è sempre positiva.

Che se attorno a una colonna ascendente si forma un moto vorticoso così forte da determinare per forza centrifuga una proiezione d'aria verso l'esterno, il gradiente potrà diventare anche maggiore del normale, finchè w non cambia segno per l'inversione di densità prodotta dal rapido raffreddamento o per chiamata d'aria dall'alto. Tali condizioni potranno verificarsi nelle trombe.

Le irregolarità nella distribuzione verticale della temperatura, in particolare il fatto che le misure di temperatura in aria libera segnalano un gradiente termico di regola minore del così detto gradiente adiabatico (0°,98/100 m.), ma in qualche caso anche notevolmente maggiore, possono quindi spiegarsi colla considerazione che, anche indipendentemente dal variabile assorbimento del calore solare e dalle trasformazioni dell'acqua, i movimenti convettivi non possono considerarsi come adiabatici. Rigorosamente nemmeno come reversibili, cosicchè le equazioni dalle quali fu dedotto il gradiente normale non sono legittimamente applicabili. Tale deduzione rappresentò però sempre un risultato di alta importanza, come l'espressione di un caso ideale a cui la realtà più o meno si accosta, e come la prima dimostrazione di un limite che i moti convettivi impongono al gradiente termico verticale, mentre, in condizioni di puro equilibrio radiante, questo può assumere valori molto maggiori, fino a 3°,4 per 100 m.

Geometria. — *Sulla teoria proiettiva delle congruenze* W. Nota del Corrispondente Guido Fubini (1).

1. Recentemente il sig. Jonas nel tomo 29 degli Jahresber. d. d. math. Gesell. (1920) ha paragonato le teorie metriche delle congruenze W, dando alcune notevoli formole. Però le equazioni fondamentali, da cui egli parte, sono già state date da me in una mia Memoria del tomo 43 del Circolo Matem. di Palermo (1918-19). Nella via indicata in questo mio lavoro si potrebbero anche studiare le relazioni tra le due falde focali; le formole risultano però complicate. È merito grande dello Jonas l'avere osservato che tutte le formole si semplificano introducendo *una sola* funzione $\mathcal{A}$. Tale funzione, che lo Jonas introduce per via *metrica*, ha però, come proveremo, significato *proiettivo*. Per tali ragioni riprendo qui lo studio *proiettivo* di una congruenza W di data prima falda focale (problema *proiettivo*, che di solito si studia per via *metrica*), partendo dalle mie equazioni fondamentali, e ricorrendo per il resto del calcolo alla funzione $\mathcal{A}$ dello Jonas, e formole relative. Resterà così ben chiaro anche il legame con le teorie metriche usuali delle congruenze W.

2. Siano u, v assintotiche d'una superficie S; sia $2D'\,du\,dv$ la seconda forma di Gauss, ed $E\,du^2 + 2F\,du\,dv + G\,dv^2$ l'elemento lineare metrico, rispetto al quale calcoleremo i simboli di Christoffel. La superficie è determinata a meno di una collineazione dagli invarianti proiettivi

$$\beta = \begin{Bmatrix} 11 \\ 2 \end{Bmatrix}, \quad \gamma = \begin{Bmatrix} 22 \\ 1 \end{Bmatrix}, \quad L = \theta_{uu} - \frac{1}{2}\theta_u^2 - \beta_v - \beta\,\theta_v,$$

$$M = \theta_{vv} - \frac{1}{2}\theta_v^2 - \gamma_u - \gamma\,\theta_u$$

ove

$$\theta = \log\left(\sqrt{D'}\,\sqrt[4]{EG - F^2}\right) + \text{cost.}, \quad \theta_u = \begin{Bmatrix} 11 \\ 1 \end{Bmatrix}, \quad \theta_v = \begin{Bmatrix} 22 \\ 2 \end{Bmatrix}.$$

Con x indicheremo una qualsiasi delle *quattro* quantità $x, y, z, 1$, essendo le prime tre le solite coordinate cartesiane ortogonali. Con $\bar{x}$ indichiamo le quantità che se ne deducono, moltiplicando le x per $\sqrt{\beta\gamma}e^{-\theta}$. Le $\bar{x}$ sono le coordinate proiettive *normali*, le quali, per ogni collineazione, subiscono soltanto una trasformazione lineare a coefficienti *costanti* (senza alcun fattore di proporzionalità, che potrebbe essere funzione delle u, v).

Con t indicheremo infine coordinate omogenee qualsiasi. Se S è prima falda focale di una congruenza, da ogni suo punto esce una retta della con-

(1) Presentata nella seduta del 17 aprile 1921.

gruenza, i cui punti avranno coordinate omogenee del tipo

$$t_1 = \mu \bar{x} + 2(A \bar{x}_u + B \bar{x}_v) . \tag{1}$$

Affinchè la congruenza sia W e questo punto t_1 descriva la seconda falda focale S_1, nella mia Memoria cit. è dimostrato che si deve poter scegliere il fattore di proporzionalità delle t in guisa che

$$A_v = -B\gamma \quad ; \quad B_u = -A\beta ; \tag{2}$$

$$\mu = -B_v - A_u - B \frac{\partial \log \beta\gamma}{\partial u} - A \frac{\partial \log \beta\gamma}{\partial v} . \tag{3}$$

Le prime due sono appunto le stesse equazioni ritrovate più tardi dallo Jonas; dalla terza si deduce l'equazione analoga dello Jonas, passando a coordinate cartesiane. Posto $\bar{x} = \sqrt{\beta\gamma e^{-\theta}}\, x$, si trova infatti

$$t_1 = \sqrt{\beta\gamma e^{-\theta}} [(-B_v - A_u - A\theta_u - B\theta_v) x + 2A x_u + 2B x_v] .$$

Ricordando che l'ultima delle x vale 1, e dividendo per l'ultima delle t, per ottenere coordinate cartesiane x_1 del punto della seconda falda focale S_1, si trova

$$x_1 = x + \frac{A x_u + B x_v}{R} , \tag{1}_{bis}$$

ove

$$R = -\frac{1}{2}(B_v + A_u + A\theta_u + B\theta_v) \tag{3}_{bis}$$

che è appunto la formola di Jonas (il quale indica con a, $-b$ le nostre A, B). Date le L, M, cioè data la superficie a meno di una collineazione, si hanno due equazioni per determinare la θ, le quali sono integrabili [1]. Per ogni valore di θ si ha dalla $(3)_{bis}$ una soluzione R della

$$R_{uv} = (\theta_{uv} + \beta\gamma) R .$$

Questa è l'equazione che si presenta nelle classiche trattazioni *metriche* delle congruenze W; ed ecco così trovato il legame tra esse e lo studio puramente proiettivo. Lo studio della seconda falda focale si potrebbe, come è detto nella mia Memoria cit., proseguire direttamente partendo dalle (1). Ma qui la idea elegantissima dello Jonas semplifica grandemente i calcoli; egli ha posto

$$\Delta = AR_u - BR_v + \frac{1}{4}(A_u + A\theta_u)^2 - \frac{1}{4}(B_v + B\theta_v)^2$$

[1] Le condizioni di integrabilità sono soddisfatte in conseguenza delle relazioni, che legano β, γ, L, M:

$$L_v = -(2\beta\gamma_u + \beta_u\gamma) \quad ; \quad M_u = -(2\gamma\beta_v + \gamma_v\beta) ;$$
$$\beta M_v + 2M\beta_v + \beta_{vvv} = \gamma L_u + 2L\gamma_u + \gamma_{uuu} .$$

che, in virtù di $(3)_{bis}$, diventa

$$(4) \qquad \mathcal{A} = -\frac{1}{2}A^2 L + \frac{1}{2}B^2 M + \frac{1}{2}\left(BB_{vv} - \frac{1}{2}B_v^2\right) - \frac{1}{2}\left(AA_{uu} - \frac{1}{2}A_u^2\right).$$

La $\mathcal{A}$ non dipende da θ, ma soltanto da L, M; *dunque* $\mathcal{A}$ *ha carattere proiettivo*; essa soddisfa all'equazione

$$(5) \qquad \mathcal{A}_{uv} + \frac{B}{A}\gamma\mathcal{A}_u + \frac{A}{B}\beta\mathcal{A}_v = 0.$$

Partendo dalle formole di Jonas, o direttamente, si prova che le quantità $\beta_1, \gamma_1, L_1, M_1$ della seconda falda focale sono date dalle

$$(6) \qquad -\beta_1 = \beta + \frac{B}{A}\frac{\mathcal{A}_u}{\mathcal{A}}\ ;\ L_1 = L + \frac{\mathcal{A}_{uu}}{\mathcal{A}} - \frac{3}{2}\left(\frac{\mathcal{A}_u}{\mathcal{A}}\right)^2 + \frac{\mathcal{A}_u}{\mathcal{A}}\frac{A_u}{A}$$

ed analoghe per γ_1, M_1. Si potrebbero anche trovare le coordinate proiettive *normali* $\bar{x}_1$ della seconda falda focale che si ottengono dalle cartesiane x_1 moltiplicandole per $\sqrt{\beta_1\gamma_1 e^{-\theta_1}}$. Si trova che esse sono

$$(1)_{ter} \qquad \bar{x}_1 = \sqrt{\frac{\beta_1\gamma_1}{\beta\gamma}}\frac{1}{\mathcal{A}}t_1 = \sqrt{\frac{\beta_1\gamma_1}{\beta\gamma}}\frac{1}{\mathcal{A}}(\mu x + 2A x_u + 2B x_v).$$

Il sig. Jonas ha continuato lo studio per il teorema di permutabilità.

Dette $A_1, B_1, \mathcal{A}_1$ le quantità finora indicate con $A, B, \mathcal{A}$, e dette $A_2, B_2, \mathcal{A}_2$ le quantità analoghe per una seconda congruenza W, di cui S è la prima falda focale, ed un'altra superficie S_2 è la seconda, il teorema di Bianchi ci accerta che S_1 ed S_2 sono trasformate per congruenze W di ∞^1 superficie S' (una delle quali è S). Se per es. A_1' e B_1' sono i valori di A, B relativi alla congruenza W di cui S_1 è la prima falda focale, e una tale S' è la seconda, le formole di Jonas, spogliate di quanto ha carattere metrico, dicono che

$$(7) \qquad \frac{\mathcal{A}_1}{A_1}(A_1' + A_2) = -\frac{\mathcal{A}_1}{B_1}(B_1' - B_2),$$

e che, detto ω il valore comune di questi rapporti, si ha, indicate con $\mathcal{A}_u, \mathcal{A}_v$ le derivate di $\mathcal{A}_1$:

$$(8) \qquad \omega_u = \frac{A_2}{A_1}\mathcal{A}_u \quad , \quad \omega_v = \frac{B_2}{B_1}\mathcal{A}_v.$$

Perciò ω è determinato a meno di una costante additiva; ciò che corrisponde appunto al fatto che le S' dipendono da una costante arbitraria, ossia sono ∞^1, come afferma il teorema di permutabilità di Bianchi.

Si vede così quanta semplicità dia alla teoria proiettiva delle congruenze W *l'introduzione delle funzioni* A, B *da me fatta nella Memoria cit., e della funzione* $\mathcal{A}$ *dello Jonas.*

La ricerca di una congruenza W di data prima falda focale è ridotta all'integrazione di (2). Le (1) o $(1)_{bis}$ od $(1)_{ter}$ dànno poi in coordinate omogenee, o cartesiane, o normali i punti della seconda falda focale; gli invarianti proiettivi, e quindi anche le forme fondamentali di questa sono dati dalle (6); le formole del teorema di reciprocità del Bianchi dalle (7), (8).

Queste formole si troverebbero, senza bisogno di ricorrere ad alcun artificio, seguendo il metodo da me indicato nella Memoria cit. Lo spazio mi vieta sia di iniziare un tale calcolo, sia di vedere come esso si dovrebbe modificare nel caso di falda focale rigata (cioè $\beta = 0$, oppure $\gamma = 0$).

Matematica. — *Sulla teoria degl'integrali semplici di 1ª specie appartenenti ad una superficie algebrica.* Nota IV del Corrispondente Francesco Severi.

8. Fissiamo ora in uno P dei punti base (improprî) del fascio $y = \text{cost.}$ la comune origine dei cammini d'integrazione per gl'integrali u_i, considerati come integrali abeliani della curva $f(x, y, z) = 0$, con y parametro. Indicati allora con $x_1(x_1, y, z_1), \ldots, x_p(x_p, y, z_p)$ p punti della curva $f(x, y, z) = 0$ per y generico, le equazioni

$$u_i(x_1) + \cdots + u_i(x_p) \equiv c_i \qquad \text{(modd. periodi } \omega\text{)}, \tag{22}$$

ove le c_i sieno costanti arbitrarie ed i cammini d'integrazione che vanno allo stesso punto x_j sono i medesimi per tutti gl'integrali u_i, in base al teorema d'inversione di Jacobi, saranno soddisfatte da un gruppo ben determinato di p punti della sezione stessa. Il luogo di questi gruppi di p punti è una curva C, la quale può *a priori* risultare trascendente, perchè può passare infinite volte per qualcuno dei punti base del fascio $y = \text{cost.}$ Per cercare le condizioni di algebricità della curva C sostituiremo anzitutto ad essa una curva C′ costruita nel modo seguente:

Sia M_{p+1} la varietà algebrica, a $p+1$ dimensioni, i cui punti rappresentano le serie lineari complete d'ordine p appartenenti alle ∞^1 curve $y = \text{cost.}$ Essa contiene un fascio lineare di varietà N_p, ciascuna delle quali rappresenta le g_p complete appartenenti ad una sezione $f(x, y, z) = 0$ di F. Alla curva C corrisponde su M_{p+1} una curva C′ secante in un sol punto variabile le N_p.

La sostituzione della curva C′ alla C si presenta opportuna per ciò che, pur essendo le costanti c_i del tutto generiche, così che il gruppo dei p punti da esse individuato sulla generica curva $f(x, y, z) = 0$ non è speciale (cioè forma una g_p^0 completa), tuttavia accadrà che in corrispondenza ad un insieme finito, o comunque discreto, di sezioni $y = \text{cost.}$, le costanti c_i po-

tranno diventare le *costanti caratteristiche di un gruppo speciale di p punti*. In corrispondenza ad ogni tal sezione le equazioni (22) son soddisfatte da almeno ∞^1 gruppi di p punti appartenenti ad una g_p completa di dimensione ≥ 1; e perciò il gruppo dei p punti di C apparisce *a priori* indeterminato. Questa indeterminazione sparisce senz'altro, allorchè si considera la C′ in luogo della C.

È chiaro che C risulterà algebrica insieme a C′; sicchè noi potremo studiare le condizioni di algebricità di C′.

La M_{p+1} può supporsi immersa in uno spazio lineare S_r $(r \geq p+2)$: una qualunque, ξ, delle coordinate del punto X variabile su C′, risulta funzione uniforme di y; e si tratterà di cercare le condizioni perchè $\xi(y)$ sia algebrica, cioè razionale La $\xi(y)$ (che è una funzione razionale delle funzioni intere simmetriche delle coordinate dei p punti $x_1, \ldots, x_p$), risulta una funzione abeliana, appartenente al corpo Ω, dei parametri $c_1, \ldots, c_p$. Essa pertanto non può che essere olomorfa o presentare al più singolarità polari per ogni valore di y non singolare nè critico (n. prec.).

Esaminiamo che cosa accade in corrispondenza ad un valore singolare $y = b$, premettendo che, per una conveniente scelta degl'integrali u_i (definiti sempre come al n. 6) esso può supporsi distinto dai valori critici (n. 5). Anzitutto occorrerà chiarire come deve definirsi la varietà N_p sulla sezione $f(x, b, z) = 0$, perchè questa sezione ha il genere $p-1$, avendo acquistato il punto doppio $a(a, b, c)$.

Il limite della varietà dei gruppi di p punti della $f(x, y, z) = 0$, quando y tende a b, è la varietà dei gruppi di p punti di $f(x, b, z) = 0$. E un gruppo speciale della sezione variabile ha per limite un gruppo della $f(x, b, z) = 0$, il quale giace sopra una curva d'ordine $m-3$ passante pei d nodi di $f(x, b, z) = 0$, che son limiti dei nodi di $f(x, y, z) = 0$ variabili sulla linea doppia di F e non pel nuovo nodo a (*curva virtualmente aggiunta*, rispetto a quei d nodi) [1]. Orbene su $f(x, b, z) = 0$ la N_p è la varietà i cui punti rappresentano le serie g_p *virtualmente complete* rispetto a quei d nodi assegnati [2].

[1] Ved. le mie *Vorlesungen über algebraische Geometrie* (Leipzig, Teubner, 1921), pag. 349.

[2] Ibidem, pag. 350. Sopra una curva con un certo numero dei suoi nodi assegnati (considerandosi gli altri virtualmente inesistenti) si può costruire una teoria degli integrali abeliani, che presenta varie analogie coll'ordinaria teoria. Avrò occasione di occuparmene altra volta e di mostrare come quella teoria si riattacchi alle proprietà delle funzioni abeliane degeneri. Qui mi basterà di enunciare, pel seguito, la seguente estensione del teorema d'inversione di Jacobi: Sia $f(x, y) = 0$ una curva algebrica irriducibile, d'ordine m e genere effettivo π, dotata di $d+\varepsilon$ nodi, dei quali $\varepsilon \geq 1$ si considerino inesistenti, sicchè f risulti di genere virtuale $p = \pi + \varepsilon$; e sieno $\varphi_1 = 0, \ldots, \varphi_p = 0$ p curve indipendenti, d'ordine $m-3$, virtualmente aggiunte, rispetto ai d nodi assegnati. Consideriamo gl'integrali abeliani di 3ª (ed in particolare di 1ª) specie $u_i = \int \frac{\varphi_i}{f'_y} dx$,

L'estensione del teorema d'inversione enunciata nella nota a pie' di pagina, tenendo presente che gl'integrali u_i sono indipendenti anche per $y = b$ (b non è un valor critico), permette senz'altro di concludere che anche sul piano $y = b$ la curva C ha un gruppo ben determinato di p punti e che quindi, se $\xi(y)$ è finita per $y = b$, essa è olomorfa.

Esaminiamo il caso in cui $\xi(y)$ diventa infinita per $y = b$. Essendo essa eguale ad un quoziente del tipo $\frac{\eta}{\zeta}$, ove η, ζ son funzioni intere delle funzioni simmetriche elementari dei p punti $x_1, \dots, x_p$, finchè il gruppo dei p punti è determinato, la ξ non può diventare infinita che quando ζ si annulla o quando η diviene infinita (per il che occorre che qualcuno dei punti $x_1, \dots, x_p$ divenga improprio). In ambedue i casi la funzione $\frac{\zeta}{\eta}$, *che è continua e uniforme* nell'intorno di $y = b$, si annulla ivi. Ciò significa che $\frac{1}{\xi}$ è olomorfa in $y = b$ e quindi che ξ è meromorfa ivi.

I soli valori che dobbiamo ancora esaminare sono i valori critici. In corrispondenza ad uno $y = \alpha$ (o eventualmente $y = \infty$) di essi, gl'integrali $u_{q+1}, \dots, u_p$ divengono dipendenti, sicchè sulla corrispondente sezione $f(x, \alpha, z) = 0$ le equazioni (22) non definiscono un gruppo determinato di p punti. Ma c'è di più. Poichè fra i valori critici ce n'è sempre uno in corrispondenza al quale gl'integrali $u_{q+1}, \dots, u_p$ si annullano identicamente (n. 6), se le costanti $c_{q+1}, \dots, c_p$ furono assunte non tutte nulle, in corrispondenza a questo valore critico si presenta una vera e propria discontinuità, giacchè le ultime $p - q$ somme (22) passano bruscamente da valori costanti non tutti nulli a valori nulli! Dunque:

La condizione necessaria affinchè la curva analitica C *sia algebrica è che per le costanti* $c_{q+1}, \dots, c_p$ *si assumano valori tutti nulli. Proveremo ora che tale condizione è anche sufficiente,* e ne trarremo le conseguenze preannunciate.

Invero, se $y = \alpha$ è un valore critico, agl'integrali $u_1, \dots, u_q, u_{q+1}, \dots, u_p$ si possono sostituire gl'integrali analoghi $u_1, \dots, u_q, u'_{q+1}, \dots, u'_p$, in guisa che $y = \alpha$ non sia più critico rispetto al nuovo sistema d'integrali (n. 5). Però il determinante A della sostituzione lineare a coefficienti razionali in y

$$u'_{q+i} = \sum_{j=1}^{p-q} a_{ij} u_{q+j}, \qquad (i = 1, \dots, p - q),$$

---

e, scelta una comune origine delle integrazioni, si scrivano le equazioni $u_i(x_1) + \dots + u_i(x_p) \equiv c_i$ (modd. periodi ciclici e polari), ove $x_1, \dots, x_p$ sieno p punti variabili sulla f e c_i costanti. Le suddette equazioni, per valori generici delle c_i, son soddisfatte da un sol gruppo di p punti. Un'indeterminazione è possibile soltanto quando le c_i sieno le costanti caratteristiche di un gruppo virtualmente speciale.

che lega $u'_{q+1}, \dots, u'_p$ agl'integrali $u_{q+1}, \dots, u_p$, diventa infinito per $y = \alpha$, e il determinante $\frac{1}{\Delta}$ della sostituzione lineare inversa

$$u_{q+i} = \Sigma A_{ji}\, u'_{q+j},$$

si annulla per $y = \alpha$.

Indicata con c'_{q+j} la somma dei valori di u'_{q+j} nei p punti $x_1, x_2, \dots, x_p$, ove i cammini d'integrazione sieno i medesimi lungo cui si calcolavano gli integrali u_i, si hanno le relazioni:

$$c'_{q+i} = \Sigma a_{ij}\, c_{q+j} \quad , \quad c_{q+i} = \Sigma A_{ji}\, c'_{q+j}$$

valide in tutto l'intorno di $y = \alpha$, salvo, eventualmente, in $y = \alpha$. Ma, se le $c_{q+1}, \dots, c_p$ son tutte nulle, le precedenti relazioni ci dicono che le $c'_{q+1}, \dots, c'_p$ sono pure tutte nulle, qualunque sia y; e viceversa, se sono nulle queste, risultano nulle quelle. Ciò significa che i p punti soddisfacenti alle p equazioni:

$$(23) \quad \begin{cases} u_i(x_1) + \dots + u_i(x_p) \equiv c_i\,, & (i = 1, \dots, q)\,, \\ u_{q+j}(x_1) + \dots + u_{q+j}(x_p) \equiv 0\,, & (j = 1, \dots, p-q)\,, \end{cases}$$

coincidono per ogni y coi p punti soddisfacenti alle equazioni:

$$\begin{aligned} u_i(x_1) + \dots + u_i(x_p) &\equiv c_i\,, \quad (i = 1, \dots, q)\,, \\ u'_{q+j}(x_1) + \dots + u'_{q+j}(x_p) &\equiv 0\,, \quad (j = 1, \dots, p-q)\,, \end{aligned}$$

e quindi la curva definita da queste ultime, al variare di y, coincide con quella definita dalle prime.

La curva C', imagine di C sulla varietà M_{p+1} (n. 8), può pertanto definirsi pure mediante le funzioni abeliane corrispondenti ai periodi degli integrali $u_1, \dots, u_q, u'_{q+1}, \dots, u'_p$; e poichè per questi integrali $y = \alpha$ non è critico (nè singolare), così una qualunque ξ delle coordinate del punto X variabile su C' risulta funzione olomorfa o meromorfa di y, anche per $y = \alpha$.

In conclusione ξ possiede in tutto il campo di variabilità di y sole singolarità polari, epperciò è una funzione razionale; e la curva C', cioè C, risulta algebrica; c. d. d.

Osservazione 1ª. — Poichè le p costanti, con cui si definisce la curva C, non sono tutte arbitrarie (le prime q soltanto lo sono), così può darsi che per ogni sezione $f(x, y, z) = 0$ un gruppo generico di valori $(c_1, \dots, c_q, 0, \dots, 0)$ delle solite p somme, corrisponda ad un gruppo speciale di p punti. In tal caso le (23) non definiscono più, neanche per y generico, un gruppo di p punti, ma tutta una serie lineare infinita (completa). Sia δ la dimensione di questa serie, per y generico. Si potrà allora determinare un intero $\delta' (\geq \delta)$ tale che vi sia un sol gruppo della serie stessa,

il quale abbia un punto δ'-plo nel punto base P, del fascio $y = \text{cost.}$, sopra fissato. Detti $x_1, x_2, \ldots, x_{p-\delta'}$, gli ulteriori punti di questo gruppo, poichè in P gl'integrali $u_1, \ldots, u_p$ assumono valori congrui a zero, la somma dei valori assunti da u_i nei punti $x_1, \ldots, x_{p-\delta'}$, sarà eguale alla costante prefissata c_i. La curva C si definirà allora, al variare di y, come il luogo di questo gruppo di $p - \delta'$ punti. E si potranno per essa ripetere tutte le considerazioni precedenti.

Si noti che dovrà in ogni caso risultare $p - \delta' \geq q$.

Osservazione 2ª. — Se per le costanti $c_1, \ldots, c_q$ si scelgono valori tutti nulli, come per le altre $p - q$ costanti, la curva C definita riducesi al punto P.

Osservazione 3ª. — Le considerazioni svolte in questo num. estendono la validità della proposizione stabilita alla fine del n. 7 anche all'intorno dei valori singolari. E, se nella funzione abeliana di cui si parla in quell'enunciato, si limita la variabilità dei p argomenti, prendendo nulli gli ultimi $p - q$, si ottiene una funzione analitica di y priva di singolarità essenziali.

Chimica. — *Un nuovo procedimento per vulcanizzare a freddo la gomma elastica* (1). Nota del Corrisp. G. Bruni.

Oggetto di questa Nota è un nuovo procedimento per vulcanizzare a freddo la gomma elastica, o mescolanze od oggetti di gomma naturale o sintetica di qualsiasi natura, basato su un principio completamente diverso da quelli finora applicati e tale da presentare notevoli vantaggi.

I processi finora usati per la vulcanizzazione a freddo sono sostanzialmente i seguenti:

1°) L'antico processo al cloruro di zolfo, inventato da Parkes nel 1846, consistente nel trattare gli oggetti da vulcanizzare col monocloruro di zolfo, o con soluzioni di questo corpo in solventi, o nell'esporre gli oggetti ai vapori della medesima sostanza. Questo procedimento, assai diffuso nella pratica sopratutto per gli articoli ad immersione e per le riparazioni, ed usato in forme svariate ma sempre chimicamente equivalenti, dà una vulcanizzazione assolutamente superficiale, ciò che costituisce una grave inferiorità di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Pirelli diretto dall'autore.

N.B. — Il contenuto della presente Nota fu da me inviato all'Accademia il 14 agosto 1920 in plico suggellato; il medesimo pervenne agli uffici dell'Accademia il 16 agosto, e del deposito fu dato annunzio nel fasc. 9° dei Rendiconti, 2° sem., 1920, a pag. 303. G. B.

fronte alla vulcanizzazione a caldo in cui lo zolfo è diffuso uniformemente in tutta la massa.

Il problema di ottenere a freddo una vulcanizzazione in cui lo zolfo sia distribuito nella massa ha una notevole importanza. Questo risultato si può ottenere coi procedimenti seguenti:

2°) Il processo recentemente brevettato dal sig. S. J. Peachey (Brev. Ingl., 129, 826 del 1919) secondo il quale si fa formare lo zolfo allo stato nascente nell'interno della massa di gomma mediante l'azione reciproca dell'idrogeno solforato sull'anidride solforosa. Questo procedimento assai ingegnoso ed interessante teoricamente, ha però l'inconveniente che nella medesima si formano, come è noto, acidi politionici che danneggiano la qualità della gomma (1).

3°) Il procedimento basato sull'impiego, in aggiunta allo zolfo, di sali metallici di certi acidi solforati, come gli alchilditiocarbammati di metalli bivalenti o trivalenti, e specialmente di zinco, secondo il brevetto da me chiesto in data 15 marzo 1919 e il completivo al medesimo chiesto il successivo 19 marzo e concessi sotto i nn. 173-322 e 173-364, vol. 496. Questo procedimento è esente degli inconvenienti presentati dai due precedenti.

Ai sunnominati si aggiunge ora il processo qui descritto. Esso consiste nel far formare nell'interno della gomma certi acceleranti della vulcanizzazione, i quali quando si originino così allo stato nascente esercitano un'azione assai più rapida che quando vengano aggiunti già formati, ed agiscono così bene anche a temperatura ordinaria.

Uno degli acceleranti più largamente usati nella pratica è la *tiocarbanilide* o difenilsolfourea. Questa sostanza si origina per azione dell'anilina sul solfuro di carbonio secondo la equazione:

$$2\,C_6H_5\,.\,NH_2 + CS_2 = CS\,(NH\,.\,C_6H_5)_2 + H_2S.$$

La tiocarbanilide quando è usata da sola è un accelerante assai debole; è più energica in presenza di ossido di zinco, ma per avere la vulcanizzazione si deve sempre scaldare a temperature notevolmente superiori a 100°, p. es. a 135-145° per almeno 30 e 45 minuti. L'azione accelerante è invece di gran lunga più intensa quando la reazione di formazione della tiocarbanilide si faccia avvenire nell'interno della massa. Ciò può ottenersi in due diversi modi:

a) si può mescolare alla gomma lo zolfo necessario, un ossido metallico adatto ed una quantità conveniente di anilina ed esporre la mescolanza così ottenuta all'azione dei vapori di solfuro di carbonio a temperatura ambiente;

(1) Sembra che Peachey sia ora riuscito a togliere od a neutralizzare in pratica questo inconveniente.

b) oppure si può sciogliere una mescolanza come quella sopra indicata in un solvente inerte come benzolo, benzina di petrolio, tetracloruro di carbonio o simili ed aggiungere alla soluzione ottenuta una quantità di solfuro di carbonio che rappresenti un forte eccesso su quella stechiometricamente necessaria per la reazione. Con la soluzione si preparano oggetti per immersione ed evaporazione del solvente e del solfuro di carbonio in eccesso e si abbandonano pure a temperatura ordinaria.

In entrambi i casi si ha una perfetta vulcanizzazione.

Invece della anilina si possono usare i suoi omologhi, come orto-, meta-, o para-toluidina, xilidine, od altre ammine aromatiche come α- e β- naftilammine che dànno le corrispondenti tiouree bisostituite per reazioni perfettamente analoghe.

La presenza dell'ossido metallico è necessaria per fissare l'idrogeno solforato liberato nel processo; il solfuro metallico finamente diviso così formato ha pure una parte fondamentale nel processo di vulcanizzazione.

Si ottengono con questo procedimento i vantaggi della vulcanizzazione a freddo combinati con quelli della vulcanizzazione a caldo; ossia che questa è uniforme in tutta la massa. Questo processo presenta su quello Peachey il vantaggio di evitare l'impiego di sostanze gassose acide e nocive come l'anidride solforosa e l'idrogeno solforato e la formazione di acidi politionici come prodotti secondarî della reazione. Sul processo già da me brevettato presenta il vantaggio di richiedere l'impiego di composti assai più economici.

Esempi. — Una mescolanza di:

Gomma	parti	100
Zolfo	»	8
Ossido di zinco	»	20
Anilina	»	6

viene esposta a temperatura ordinaria ai vapori di solfuro di carbonio.

Oppure: una mescolanza come sopra viene sciolta (o meglio sospesa finamente) in parti 600 di benzolo e ad essa si aggiungono parti 100 di solfuro di carbonio. La massa, o le pellicole da essa formate per immersione e successiva evaporazione, si abbandonano a temperatura ordinaria.

Riassunto. — Procedimento per vulcanizzare a freddo oggetti di gomma elastica o di mescolanze di gomma, consistente nel far formare nell'interno della massa tiocarbanilide od altre tiouree bisostituite aromatiche per azione del solfuro di carbonio, sia in soluzione, sia allo stato di vapore, sulle relative ammine aromatiche incorporate alla gomma in presenza di ossido di zinco o di altri ossidi metallici.

Appendice, 9 aprile 1921. — In una seduta della Rubber Division della 60ª Riunione della American Chemical Society tenuta a Chicago dal 6 al 10 settembre 1920, i sigg. Winfield Scott della Goodyear Tire and Rubber C°. di Akron, Chio, e C. W. Bedford della Queker City Rubber C°.

di Philadelphia, hanno presentato una interessante comunicazione dal titolo: *Reazioni degli acceleranti durante la vulcanizzazione*, il cui testo fu pubblicato per la prima volta nel Journ. of ind. and. eng. Chem. del febbraio 1921, pag. 125 e nel The Rubber Age di New York del 10 marzo 1921. In essa descrivono, fra altro, una esperienza perfettamente analoga a quella sopra da me esposta, ma usando la piperidina anzichè l'anilina.

Mi riservo di discutere poi ampiamente le conclusioni teoriche che essi traggono per la teoria della vulcanizzazione. Mi basta per ora di dimostrare la priorità ed indipendenza delle mie osservazioni di fronte a quelle dei distinti chimici americani.

Essi non conoscono od almeno non citano i miei brevetti sui ditiocarbammati metallici, per quanto delle relative domande inglesi, n. 140,378 del 4 marzo 1920 e n. 140,388 del 5 marzo successivo siano pubblicati dei sunti sufficientemente ampî nei Chemical Abstracts della American Chemical Society, fasc. n. 14 del 20 luglio 1920, pag. 2278, e nell'India Rubber Journal del 10 luglio 1920.

MEMORIE E NOTE PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sui disolfuri di tiourame come agenti di vulcanizzazione della gomma* [1]. Nota di E. Romani, presentata dal Corrisp. G. Bruni.

È noto da parecchi anni che i prodotti di addizione di basi amminiche, specialmente secondarie, con solfuro di carbonio, sono buoni acceleranti della vulcanizzazione. Così agiscono p. es. il *piperidilditiocarbammato di piperidina* (più propriamente *ciclopentametilenditiocarbammato di piperidonio*) ed il *dimetilditiocarbammato di dimetilammonio*, brevettati dalle Farbenfabriken vorm. F. Bayer. Più tardi G. Bruni scoperse che gli *alchilditiocarbammati* di metalli, e sopratutto quelli di zinco, sono acceleranti di gran lunga più energici, in quanto agiscono in pochi minuti alle temperature comunemente usate (135°-145°) e sono anche capaci di agire a temperature assai inferiori, e fino a temperatura ordinaria (vedi brevetto italiano n. 173-322, 15 marzo 1919 e completivo n. 173-364, 19 marzo 1919).

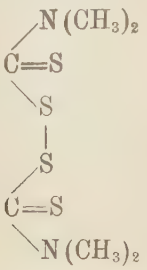
Anche queste sostanze come tutti gli acceleranti sinora proposti, o introdotti nell'uso, richiedono la presenza di zolfo libero, ossia sono solo capaci

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Italiana Pirelli, diretto dal prof. G. Bruni.

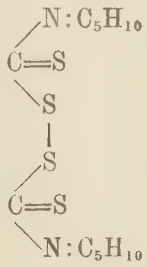
N.B. — Il contenuto della presente Nota fu inviato all'Accademia l'8 ottobre u. s. in plico suggellato raccomandato, il medesimo pervenne agli uffici dell'Accademia il 10 ottobre, e del deposito fu dato annunzio nel fasc. 9° dei Rendiconti, 2° sem., 1920, a pag. 303.

di accelerare la vulcanizzazione per opera dello zolfo. Nel caso dei ditiocarbammati di zinco lo zolfo libero presente può ridursi a piccole quantità, fino a 0,2%, ma esso è sempre necessario; lo zolfo contenuto nella molecola di queste sostanze non è cioè capace di funzionare come zolfo di vulcanizzazione, come è stato dimostrato da numerose esperienze. Si è ora scoperto che esiste una categoria di sostanze capaci di vulcanizzare senza aggiunta di zolfo libero e contemporaneamente di dare una vulcanizzazione assai celere, che potremmo chiamare *auto-ultra-acceleranti*. Queste sostanze sono i *disolfuri di tetralchiltiourame.*

Per es. il disolfuro di tetrametiltiourame

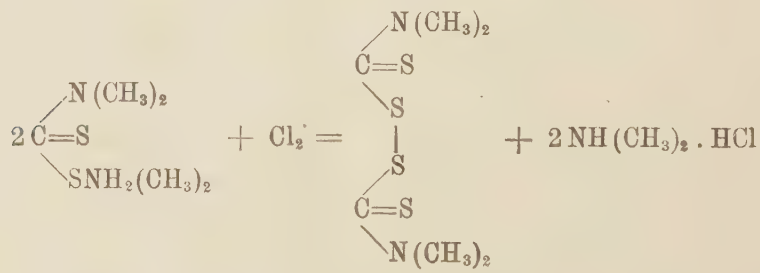


e il disolfuro di diciclopenta-metilentiourame:



Essi sono delle sostanze cristalline che fondono rispettivamente a 146° e a 130° (1). Nello stesso modo si comportano i loro omologhi.

Queste sostanze si preparano con grande facilità ossidando i ditiocarbammati delle basi imminiche corrispondenti. Gli autori precedenti li prepararono facendo agire il iodio sui ditiocarbammati. Io ho trovato che il modo più rapido di agire è quello di fare passare una corrente di cloro sulla soluzione acquosa dei suddetti ditiocarbammati:

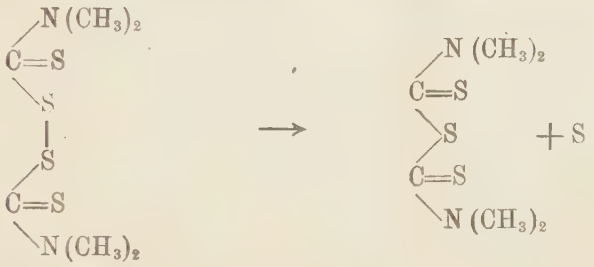


(1) Beilstein, vol. IV, pag. 13.

Il cloridrato si può riutilizzare per la preparazione di nuovo ditiocarbammato.

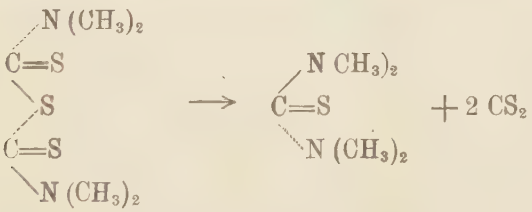
Anche con una corrente di aria si può del resto ottenere il prodotto, anzi questo si forma spontaneamente, per quanto lontanamente ed incompletamente, lasciando all'aria i ditiocarbammati delle basi imminiche. Questi composti si possono pure ottenere dai ditiocarbammati metallici, p. es. da quelli di zinco.

Il loro modo di agire consiste anzitutto in ciò che essi si scindono, eliminando zolfo libero e dando il monosolfuro corrispondente:



disolfuro di tetrametiltiourame — monosolfuro di tetrametiltiourame

È anche da notare che il monosolfuro è ancora capace di scindersi in solfuro di carbonio e nella corrispondente tiourea tetra-sostituita.



I disolfuri che si ottengono da basi primarie e dalla fenilidrazina non sono attivi, o solo in misura minima, se in assenza di zolfo libero.

Esempio del modo di operare.

Una miscela di:

Gomma	parti	100
Disolfuro di tetrametiltiourame . .	»	5
Ossido di zinco	»	5

si vulcanizza scaldando per 15 minuti a 145°. Lo zolfo che si può mettere in libertà è in proporzione di parti *0,65*. L'azione del composto è assai *più energica se si opera in presenza di certi ossidi metallici*, p. es. di ossido di magnesio o meglio ancora di *ossido di zinco*.

Beninteso si può operare con vantaggio aggiungendo anche zolfo libero in eccesso.

Appendice. 9 aprile 1921. — In una seduta della Rubber Division della 60ª Riunione della American Chemical Society tenuta a Chicago dal 6 al 10 settembre 1920 i sigg. Winfield Scott della Goodyear Tire and Rubber Co. di Akron, Ohio e C. W. Bedford della Quaker City Rubber C°. di Philadelphia, Pa. hanno presentato una comunicazione dal titolo: *Reazione degli acceleranti durante la vulcanizzazione*, in cui espongono una loro teoria secondo la quale la accelerazione sarebbe dovuta alla formazione di polisolfuri. Di tale comunicazione fu dato per la prima volta un brevissimo sunto nell'India Rubber Journal di Londra del 2 ottobre, pag. 21 e nell'India Rubber World di New York del 1° ottobre, pag. 7. In questo sunto si dice che *tiouree e ditiocarbammati si crede che formino qualche tipo di polisolfuri attraverso all'aggruppamento* C — SH, ed in esso cioè nessun accenno è fatto ai disolfuri di tiourame.

La Memoria completa è stata pubblicata nel Journ. of ind. and eng. Chem. del febbraio 1921, pag. 125 e nel The Rubber Age di New York del 10 marzo 1921, pag. 447. In essa è detto che « Tiouree, ditiocarbammati, *tiourami* e mercaptani si crede che formino polisolfuri direttamente o formando prima *disolfuri* ».

Riservandoci di discutere poi i fatti e le teorie esposti dai distinti chimici americani, mi limito per ora a far notare la indipendenza delle mie osservazioni dalle loro. In linea di fatto il mio lavoro era compiuto molto prima della riunione di Chicago e l'invio all'Accademia del relativo plico fu ritardato di due mesi dal fatto che il manoscritto relativo fu inviato per la revisione al prof. Bruni che si trovava allora in viaggio per l'Estremo Oriente.

Mi preme frattanto di rilevare che i sigg. Scott e Bedford non hanno osservato che i disolfuri di tiourame sono capaci di vulcanizzare da soli senza aggiunta di zolfo libero, ciò che costituisce la circostanza fondamentale da me scoperta.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Volterra dà il triste annunzio delle perdite fatte dall'Accademia nelle persone del Corrisp. prof. Gino Galeotti, mancato ai vivi il 6 aprile 1921, che commemora con brevi e commosse parole; e di quella del Socio straniero Riccardo Lydekker, morto sino dal 16 aprile 1915.

Lo stesso Presidente comunica i ringraziamenti trasmessi dalle famiglie dei defunti Soci Augusto Righi e Michele Rajna, per le espressioni di cordoglio ricevute dall'Accademia in occasione delle commemorazioni dei due Soci predetti.

Annuncia inoltre di aver inviato alla Società Geologica di Stoccolma, per l'occasione della celebrazione del suo cinquantenario, congratulazioni ed auguri a nome dell'Accademia.

PRESENTAZIONE di LIBRI

Il Segretario Castelnuovo presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci Pincherle e Silvestri, e il 1° fascicolo della pubblicazione: *Note e Memorie di matematica* del Circolo matematico di Catania, della quale ebbe a parlare nella scorsa seduta. Richiama poi l'attenzione della Classe, per la loro importanza, sopra cinque volumi delle *Opere di Leonardo Eulero*, pubblicati sotto gli auspici della Società Elvetica di scienze naturali, e sui voll. 13° e 14° delle *Opere complete di Cristiano Huygens*, offerti dalla Società Olandese delle scienze di Harlem.

AFFARI DIVERSI

Il Presidente Volterra presenta le domande inviate dal Corrisp. Bruni e dal dott. Romani, per l'apertura di due pieghi suggellati da essi trasmessi in addietro. I pieghi vengono aperti dal Presidente; le due Note contenute nei pieghi: *Un nuovo procedimento per vulcanizzare a freddo la gomma elastica* e *Sui disolfuri di tiurame come agenti di vulcanizzazione della gomma*, in seguito a richiesta del Corrisp. Bruni, verranno inserite nei Rendiconti accademici [1].

[1] V. pp. 280 e 283.

G. C.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 3 aprile 1921.

Adams H. I. — A note on the annealing of optical glass (Repr. from the « Iournal of the optical Society of America », vol. IV, pp. 213-223). Washington, 1920. 8°.

Agamennone G. — Bibliografia generale dei terremoti (Estr. dal « Bollettino della Società sismologica Italiana », vol. XXII). Modena, 1919. 8°, pp. 1-7.

Allievi L. — Théorie du Coup de Bélier traduit par Daniel Gadeu, préface de René Neeser (Texte et planches). Paris, 1921. 8°, pp. I-XV, 1-134.

Amaduzzi L. — Commemorazione di Augusto Righi (Estr. da « l'Elettrotecnica », anno VIII). Roma, 1921. 4°, pp. 1-8.

Battaglia M. — Gli emoconi (Estr. dal « Policlinico », anno 1920). Roma, 1920. 8°, pp. 1-7.

Bianchi L. — Lezioni sulla teoria dei numeri algebrici e principî d'aritmetica analitica. Corso d'analisi 1920-21. Pisa, 1921. 8°, pp. I-VIII, 1-444.

Billows E. — Su la trimidite di Zovon negli Euganei. Cagliari, 1921. 12°, pp. 1-10.

Bowen N. L. — Optical properties of anthophyllite (Repr. from the « Journal of the Washington Academy of Sciences », vol. X, pp. 411-414). Washington, 1920. 8°.

Cipolla M. — Esercitazioni matematiche. Catania, 1921. 8°, pp. 1-52.

Day L. A. — Optical glass and its future as an american industry (Repr. from the « Journal of the Franklin Institute », pp. 453-472). Washington, 1920. 8°.

Foà P. — Trattato di anatomia patologica. Parte III. Torino. 1921. 8°, pp. 1-230.

Guidi C. — La trave solidale coi piedritti. Torino, 1920. 8°, pp. 1-32.

Guidi C. — Lezioni sulla scienza delle costruzioni. Parte I-V, Esercizi, Appendice. Torino, 1920. 8°, pp. I-VII, 1-150, 1-376, I, IV, 1-139, I, VIII, 1-533. 1-112. 1-206, 1-264.

Guidi C. — Sulla statica delle dighe di sbarramento per laghi artificiali (Estr. dagli « Annali del Consiglio superiore delle acque) ». Roma, 1921. 8°, pp. 1-54.

Loria G. — Storia della geometria descrittiva (manuale Hoepli). Milano, 1921. 12°, pp. I-XXIV, 1-584.

Maggi G. A. — Dinamica dei sistemi. Pisa, 1921. 8°, pp. I VII, 1-408.

Micchiardi B. — La stazione radiotelegrafica di Roma-San Paolo (Estr. dal Giornale « l'Elettrotecnica », n. XIII-XIV). Milano, 1920. 4°, pp. 1-12.

Milanese S. — Ephemerides meteorologicas da Cidade de Cuyabá. Rio de Janeiro, 1919. 8°. pp. 1-107.

Morey W. G. — Classification and nomenclature of optical glass. (Repr. from the « Journal of the Optical Society of America », vol. IV, pp. 205-212). Washington. 1920. 8°.

Pearl R. — A contribution of genetics to the practical breeding of dairy cattle (Repr. from the « Proceedings of the National Academy of Sciences », vol. VI, pp. 225-233). Washington, 1920. 8°.

Pearl R. — On a single numerical index of the age distribution of a population (Repr. from the « Proceedings of the National Academy of Sciences », vol. IV, pp. 427-431). Washington, 1920. 8°.

Pearl R. — On the embryological basis of human mortality (Repr. from the « Proceedings of the National Academy of Sciences », vol. V, pp. 593-598). Washington, 1919. 8°.

Pearl R. — Some landmarks in the history of vital statistics (Repr. from « Quarterly Pubblications of the American Statistical », pp. 221-223). Washington, 1920. 8°.

Pearl R. — The relative influence of the constitutional factor in the etiology of tuberculosis (Repr. from the « American Review of Tuberculosis », vol. IV, pp. 688-712). Washington, 1920. 8°.

Pession G. — La stazione radiotelegrafica di Roma-San Paolo (Estr. dal Giornale « l'Elettrotecnica », nn. XIII-XIV). Milano, 1919. 4°, pp. 1-12.

Re S. S. J. — El clima de Punta Arenas a través de 31 años de observaciones. Punta Arenas, 1920. 8°, pp. 1-123.

Reed J. L. — On the rate of growth of the population of the United States since 1790 and its mathematical representation (Repr. from the « Proceedings of the National Academy of Sciences », vol. VI, pp. 275-288). Washington, 1920. 8°.

Reed J. L. — The mathematics of biometry (Repr. from the « American Mathematical Monthly », vol. XXVII, pp. 409-411). Washington, 1920. 8°.

Scipioni S. — Esperienze con il concime potassico « Leucite ». Perugia. 1921. 8°, pp. 1-7.

Shepherd E. S. — Two gas collections from Manna Loa (From « Bulletin of the Hawaiian Volcano Observatory », vol. VIII). Washington, 1920. 8°, pp. 1-3.

Simpson G. C. — British antarctic expedition 1910-1913. Meteorology, vol. I, II. Calcutta, 1919. 4°, pp. I-VIII, 1-326, 1-138.

Travis Howard W. — The natural history of typhoid fever in Baltimore 1851-1919 (From the « Johns Hopkins Hospital Bulletin », vol. XXXI, pp. 275-334). Baltimore, 1920. 8°.

Vallauri G. — La stazione radiotelegrafica di Roma-San Paolo (Estr. dal Giornale « l'Elettrotecnica », 1920, nn. XIII-XIV). Milano, 1920. 4°, pp. 1-12.

Vallauri G. — Misura del campo elettromagnetico di onde R. T. transoceaniche (Estr. dal Giornale « l'Elettrotecnica », 1920, n. XVII). Milano, 1920. 4°, pp. 1-6.

Vallauri G, — Problemi relativi all'impianto delle reattanze di protezione (sistema Petersen) (Estr. dal Giornale « l'Elettrotecnica », 1920). Milano, 1920 4°, pp. 1-9.

Veress A. — Matricula et Acta Hungarorum in Universitatibus Italiae studentium, vol. I. Budapest, 1915. 8°, pp. I-XVIII, 1-344.

White W. P. — Methods of increasing the precision of thermostats (Repr. from the « Journal of the Washington Academy of Sciences », vol. X, pp. 429-432). Washington, 1920. 8°.

Williamson E. D. — A note on the annealing of optical glass (Repr. from the « Journal of the Optical Society of America », vol. IV, pp. 213-223). Washington, 1920. 8°.

Wright E. F. — Dispersion in optical glasses I and II (Repr. from the « Journal of the Optical Society of America », vol. II). Washington, 1920. 8°, pp. 1-21.

Wright E. F. — Certain relations between chemical composition and refractivity in optical glasses (Repr. from the « Journal of the American Ceramic Society », vol. III, pp. 783-832). Washington, 1920. 8°.